



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :  A61K 7/48, 7/035		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/17660  (43) Date de publication internationale: 16 septembre 1993 (16.09.93)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00221</p> <p>(22) Date de dépôt international: 5 mars 1993 (05.03.93)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 92/02654 5 mars 1992 (05.03.92)</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): MELLUL, Myriam [FR/FR]; 17, allée du Parc de la Bièvre, F-94240 L'Hay-les-Roses (FR). LECOMTE, Sophie [FR/FR]; 77, rue Vergniaud, F-75013 Paris (FR). BARA, Isabelle [FR/FR]; 68, avenue d'Italie, F-75013 Paris (FR). DEFOSSEZ, Béatrice [FR/FR]; 87, rue Haxo, F-75020 Paris (FR).</p>			<p>(74) Mandataire: TONNELLIER, Jean-Claude; Cabinet Nony &amp; Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: POWDERED COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A FATTY SILICONE BINDER</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE SOUS FORME DE POUDRE CONTENANT UN LIANT GRAS SILICONE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A cosmetic composition for skin consisting of an anhydrous powder and mainly including a solid particulate phase mixed with a fatty binder containing a silicone mixture which consists of (a) at least one silicone oil, (b) at least one silicone wax, (c) at least one silicone resin, (d) optionally at least one silicone gum, and (e) optionally at least one phenyldimethicone; wherein components (a), (b), (c), (d) and (e) are present in the binder in concentrations of 12-98.9 %, 1-60 %, 0.1-25 %, 0-3 % and 0-20 % by weight respectively in relation to the overall weight of the silicone mixture. The composition may be used as face make-up, as eye shadow or as a make-up foundation or powder</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composition cosmétique pour la peau. Cette composition, sous forme de poudre anhydre comprend principalement une phase particulaire solide mélangée à un liant gras contenant un mélange de silicones constitué par: (a) au moins une huile de silicone, (b) au moins une cire de silicone; (c) au moins une résine de silicone; (d) éventuellement au moins une gomme de silicone, et (e) éventuellement au moins une phényldiméthicone; et que lesdits constituants (a), (b), (c), (d) et (e) sont présents dans le liant respectivement à des concentrations de 12-98,9 %, 1-60 %, 0,1-25 %, 0-3 % et 0-20 %, en poids par rapport au poids total du mélange de silicones. La composition se présente sous forme de fard à joues, de fard à paupières, de poudre ou de fond de teint pour le visage.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Composition cosmétique sous forme de poudre contenant un liant gras siliconé

La présente invention a pour objet une composition cosmétique pour la peau, sous forme de poudre contenant un liant gras siliconé.

On sait que certaines compositions cosmétiques telles que des fards à joues, des fards à paupières, des poudres ou fonds de teint pour le visage, sont présentées sous forme de poudres compactées ou coulées. Il s'agit de compositions anhydres appelées "poudres compactes", (ou "compacts") constituées principalement d'un mélange de poudres colorées ou non et d'un liant gras (huiles ou mélange d'huiles et de cires), et mises en forme par compression, ou par coulage dans un conteneur servant de moule. Ces poudres sont généralement utilisées par prélèvement d'une petite quantité de poudre puis application sur la peau, à l'aide d'un applicateur (éponge, houppette ou pinceau).

L'élaboration des agents liants, dans de telles poudres compactes, soulève de nombreuses difficultés. Il faut que le produit final soit suffisamment homogène et compact pour éviter la fragmentation provoquée notamment par les chocs, tout en gardant une bonne aptitude au délitage. Par ailleurs, la composition doit avoir un toucher doux, et être facile à étaler, et ceci de façon uniforme. En outre, le liant doit être compatible avec les pigments, et les spécialistes connaissent les problèmes de dégradation de certains pigments lorsqu'on utilise des liants gras classiques.

On sait par ailleurs que certaines compositions de maquillage sont présentées sous la forme de poudres appelées "poudres libres", dans lesquelles les particules ne sont ni compactées ni dispersées dans une phase continue grasse, mais gardent au contraire leur individualité. De telles poudres libres contiennent souvent un corps gras (huile) qui a pour fonction notamment d'augmenter la douceur d'application, de favoriser l'adhérence de la poudre sur la peau, et de permettre la solubilisation de certains ingrédients actifs. Certaines poudres libres peuvent contenir des quantités relativement élevées d'huile sans que les particules aient tendance à s'agglomérer. C'est le cas notamment des poudres contenant des particules sous forme de microsphères creuses en matériau thermoplastique synthétique ; voir notamment le brevet EP-0 254 612. Mais la formulation de telles poudres libres pose le problème, déjà évoqué ci-dessus, de la dégradation de certains pigments en présence des corps gras utilisés classiquement.

Dans la présente demande, on désigne par l'expression "liant gras" un corps gras ou mélange de corps gras constituant le liant des poudres compactées ou coulées, ainsi qu'un corps gras ou mélange de corps gras présent dans les poudres libres notamment pour augmenter la douceur d'application et favoriser l'adhérence sur la peau.

L'utilisation comme agents liants, dans une poudre compactée, d'huiles de silicone,

- 2 -

qui sont des polysiloxanes linéaires (polydiméthylsiloxane ou analogue, en abrégé PDMS) de faible viscosité, en association avec des PDMS de haute viscosité (gommes de silicone), est décrite dans la demande de brevet JP-61-180707.

On a également préconisé l'utilisation comme liants de résines de silicone (produits de polycondensation tridimensionnelle) en association avec des silicones volatiles, dans des poudres cosmétiques ; voir par exemple les demandes de brevet JP-61-065809, JP-61-161211 et JP-62-298512.

Dans la demande de brevet EP-133 963 on a décrit des compositions cosmétiques anhydres contenant des pigments enrobés, dispersés dans un liant à base de PDMS éventuellement en combinaison avec un polysiloxane linéaire substitué (cire de silicone), avec un polysiloxane cyclique et/ou avec une cire classique. Les pigments sont enrobés par liaisons chimiques avec un polysiloxane pour permettre leur dispersion dans le liant.

L'étude de ces divers constituants a montré que les huiles de silicones de faible viscosité, en mélange avec les gommes de silicones, sont intéressantes car elles confèrent notamment à la composition des propriétés de douceur, de facilité d'étalement, et d'homogénéité. Mais les propriétés de tenue du maquillage et de résistance à la chute du compact sont médiocres.

Les cires de polysiloxane permettent d'obtenir une bonne facilité d'étalement et une homogénéité du maquillage acceptable et améliorent les propriétés mécaniques (résistance à la chute). Mais les propriétés de tenue ne sont pas satisfaisantes.

Les résines de silicones confèrent de bonnes propriétés de tenue et de résistance à la chute, mais les compositions manquent de douceur.

Il faut noter que l'association de deux classes de liants siliconés n'apporte généralement pas d'amélioration notable des propriétés.

C'est ainsi que l'addition d'une résine de silicone à des PDMS de haute et basse viscosité diminue la facilité d'étalement, alors que les deux constituants, séparément, donnent des compositions faciles à étaler. De même, l'homogénéité apportée individuellement par les deux constituants se détériore lorsqu'ils sont associés. Par contre, la tenue est améliorée.

L'addition d'une huile de silicone de faible viscosité à une résine de silicone n'améliore pas la douceur et diminue notablement la facilité d'étalement et l'homogénéité.

On a maintenant découvert que l'association de trois classes de silicones (huiles, cires et résines), éventuellement en association avec des gommes de silicones, dans la réalisation du liant gras, permet d'obtenir des poudres dont l'ensemble des propriétés cosmétiques est amélioré ou maintenu à un niveau très satisfaisant. En outre, un tel liant est compatible avec tous les pigments utilisés dans les poudres cosmétiques, y compris les pigments minéraux facilement dégradables tels que le violet de manganèse ou les oxydes de

- 3 -

chrome. De plus, le liant conforme à l'invention ne nécessite pas l'enrobage des pigments pour faciliter leur dispersion.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique pour la peau, sous forme de poudre anhydre comprenant principalement une phase particulaire solide 5 mélangée à un liant gras contenant un mélange de silicones, caractérisée par le fait que ledit mélange de silicones est constitué par :

(a) au moins une huile de silicone,  
 (b) au moins une cire de silicone,  
 (c) au moins une résine de silicone,  
 10 (d) éventuellement au moins une gomme de silicone, et  
 (e) éventuellement au moins une phényldiméthicone,  
 et que lesdits constituants (a), (b), (c), (d) et (e) sont présents dans le liant respectivement à des concentrations de 12-98,9%, 1-60%, 0,1-25%, 0-3% et 0-20%, en poids par rapport au poids total du mélange de silicones.

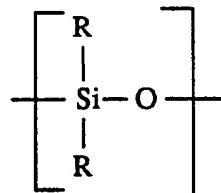
15 La composition selon l'invention peut être une poudre libre, une poudre compacte ou une poudre coulée.

De préférence, les concentrations des constituants du mélange de silicones en poids par rapport au poids total dudit mélange, sont les suivantes :

20 - gomme de silicone pure : 0-0,4 %.  
 - cire de silicone : 2-50 %,  
 - résine de silicone pure : 0,5-15 %,  
 - phényldiméthicone : 0-15 %,  
 - huile de silicone : qsp 100 %.

25 Dans un mode de réalisation particulier, le liant gras est constitué uniquement d'un mélange de silicones tel que défini ci-dessus.

On sait que les huiles de silicone de faible viscosité sont des polysiloxanes linéaires constitués (groupes terminaux exceptés) de motifs de formule (I)



35 (I)

dans laquelle chaque substituant R représente indépendamment un groupement

- 4 -

alkyle inférieur (ayant 1 à 6C).

Le degré de polymérisation (nombre de motifs répétitifs) de ces polysiloxanes de faible viscosité peut aller par exemple de 3 à 2000 environ.

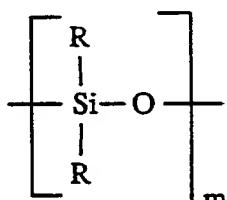
5 Ces huiles de silicone de faible viscosité peuvent être préparées selon les méthodes connues, ou achetées dans le commerce : par exemple huile Silbione série 47 (RHONE POULENC), huile série 200 (DOW CORNING), huile SF 96 (GENERAL ELECTRIC).

Les groupes terminaux sont par exemple des groupements triméthylsilyle, diméthyl hydroxyméthylsilyle ou vinyl diméthylsilyle.

10 Les gommes de silicone utilisables, conformément à la présente invention, sont des polysiloxanes ayant des masses moléculaires élevées, pouvant aller par exemple de 200.000 à 1.000.000. Elles sont utilisées seules ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi notamment parmi les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS) et les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS). Il s'agit également de produits connus et commercialisés, ou pouvant être préparés selon les méthodes connues. On peut citer plus particulièrement les 15 gommes de silicone suivantes : polydiméthylsiloxane/méthylvinylsiloxane, polydiméthylsiloxane/diphénylesiloxane, polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane, et polydiméthylsiloxane/diphénylesiloxane/méthylvinylsiloxane. Parmi les gommes de silicone commerciales, on peut citer celles vendues sous les dénomination SE30 (GENERAL ELECTRIC), TP232 (UNION CARBIDE), Q2-1403 (DOW CORNING), ou la série 20 VISCASIL (GENERAL ELECTRIC).

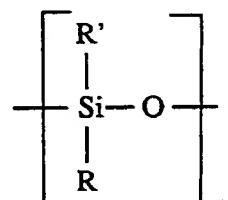
Les cires de silicone utilisables dans le liant gras de la présente invention sont des polysiloxanes substitués solides ou liquides à température ambiante. Ce sont de préférence des fluides ou solides à bas point de fusion. Il s'agit notamment de polysiloxanes linéaires substitués constitués essentiellement (les groupes terminaux mis à part) de motifs de formules 25 II et III, dans les proportions molaires respectives m et n :

30



(II)

et



(III)

35

dans lesquelles chaque substituant R est défini comme précédemment, chaque R' représente indépendamment un alkyle (linéaire ou ramifié) éventuellement insaturé, ayant 6-30 atomes de carbone, ou bien un groupement -X-R'',

- 5 -

chaque X représente indépendamment :

-O-,  
 $-(CH_2)_a-O-CO-$ ,  
 $-(CH_2)_b-CO-O-$ ,

5 a et b représentent indépendamment des nombres pouvant varier de 0 à 6, et chaque R" représente indépendamment un groupement alkyle, éventuellement insaturé, ayant 6 à 30 atomes de carbone

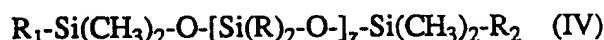
m est un nombre pouvant varier de 0 à 400, et en particulier de 0 à 100,

n est un nombre pouvant varier de 1 à 200, et en particulier de 1 à 100,

10 la somme (m + n) étant inférieure à 400, et en particulier inférieure ou égale à 100.

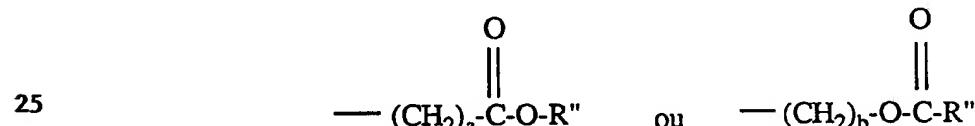
Ces cires de silicones sont connues ou peuvent être préparées selon les méthodes connues. Parmi les cires de silicones commerciales de ce type, on peut citer notamment celles vendues sous les dénominations Abilwax 9800, 9801 ou 9810 (GOLDSCHMIDT), KF910 et KF7002 (SHIN ETSU), ou 176-1118-3 et 176-11481 (GENERAL ELECTRIC).

15 Les cires de silicone utilisables peuvent également être choisies parmi les composés de formule IV

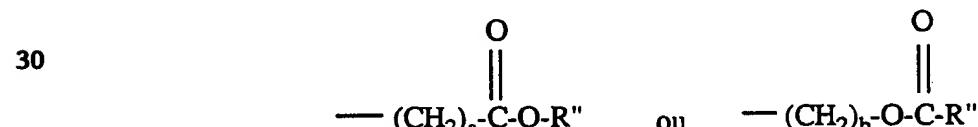


20 dans laquelle R est défini comme précédemment,

R<sub>1</sub> représente un groupement alkyle de 1 à 30 C, un groupement alcoxy de 6 à 30 C, ou un groupement de formule :



R<sub>2</sub> représente un groupement alkyle de 6 à 30 C, un groupement alcoxy ayant de 6 à 30 C ou un groupement de formule :



a et b représentant un nombre de 0 à 6,

R" étant un alkyle de C<sub>6</sub> à C<sub>30</sub>.

35 et z est un nombre pouvant varier de 1 à 100.

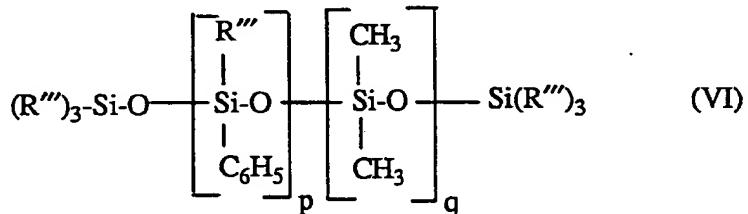
Parmi les cires de silicone de formule IV, qui sont des produits connus ou pouvant

être préparés selon les méthodes connues, on citera notamment les produits commerciaux suivants : Abilwax 2428, 2434 et 2440 (GOLDSCHMIDT), ou VP 1622 et VP 1621 (WACKER).

Les résines de silicones sont des produits d'hydrolyse et de polycondensation de mélanges de siloxanes de formules  $(R_3SiOCH_3)_n$  et  $Si(OCH_3)_4$ , R représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 6 C.

Ces résines de silicium sont connues ou peuvent être préparées selon des méthodes connues. Parmi les résines de silicium commerciales utilisables, on peut citer par exemple celles qui sont vendues sous les dénominations DC 593 (DOW CORNING) ou SS 4230 (GENERAL ELECTRIC).

Les phényldiméthicones sont des produits connus répondant à la formule VI :



dans laquelle

q est un nombre pouvant varier de 0 à 5 000,

**p** est un nombre pouvant varier de 1 à 5 000,

20 et chaque R<sup>'''</sup> représente indépendamment un groupement méthyle, phényle, ou triméthyl silyloxy.

Ces phényldiméthicones peuvent être utilisées comme ingrédients facultatifs, permettant d'améliorer la douceur d'application.

Généralement, le liant gras peut représenter de 0,5 à 25 % en poids, de préférence de 3 à 20 %, par rapport au poids total de la composition.

La phase particulaire de la composition est constitué par des pigments et/ou charges habituellement utilisés dans de telles compositions cosmétiques. Les pigments sont choisis parmi les pigments minéraux et/ou organiques, et/ou les pigments nacrés.

Ces pigments peuvent représenter jusqu'à 70 % du poids de la composition finale.

30 Parmi les pigments minéraux on peut citer, à titre d'exemple :

- le dioxyde de titane (rutile ou anatase), éventuellement traité en surface, et codifié dans le Color Index sous la référence CI77891 ;

- les oxydes de fer noir, jaune, rouge et brun, codifiés sous les références CI 77499, 77492, 77491 ;

35 - le violet de manganèse (CI 77742) ;  
- le violet d'outremer (CI 77007) ;

- le bleu d'outremer (CI 77007) ;
- l'oxyde de chrome (CI 77288) ;
- l'oxyde de chrome hydraté (CI 77289) et
- le bleu ferrique (CI 77510).

5

Parmi les pigments organiques on peut citer, en particulier, les pigments :

10

- D & C red n° 3 (CI 45430:1)
- D & C red n° 6 (CI 15850:2)
- D & C red n° 7 (CI 15850:1)
- D & C red n° 9 (CI 15585:1)
- D & C red n° 13 (CI 15630:3)
- D & C red n° 19 (CI 45170)
- D & C red n° 21 (CI 45380:2)
- D & C red n° 27 (CI 45410:1)
- D & C red n° 30 (CI 73360)

15

- D & C red n° 36 (CI 12085),
- le noir de carbone (CI 77266) et les laques à base de carmin de cochenille (CI 75470).

20

Les pigments nacrés peuvent être choisis notamment parmi les pigments nacrés blancs, tels que le mica recouvert d'oxyde de titane ou d'oxychlorure de bismuth. On peut utiliser également des pigments nacrés colorés, tel que le mica titane coloré avec des oxydes de fer, le mica titane coloré avec du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane coloré avec un pigment organique du type précité, ainsi que des pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

25

Les charges sont choisies notamment parmi :

30

- Le talc, qui est un silicate de magnésium hydraté, utilisé sous forme de particules généralement de dimensions inférieures à 40  $\mu\text{m}$  ; le talc possède des propriétés absorbantes de l'humidité et est utilisé surtout en raison de son toucher onctueux ;
- les micas, qui sont des aluminosilicates de compositions variées, qui se présentent sous la forme d'écailles ayant des dimensions de 2 à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence de 5 à 70  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de 0.1 à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence de 0.2 à 3  $\mu\text{m}$ . Les micas peuvent être d'origine naturelle (par exemple muscovite, margarite, roscoelithe, lipidolithe, biotite) ou d'origine synthétique. Les micas sont généralement transparents et permettent de conférer à la peau un aspect satiné ;
- l'amidon, modifié ou non, en particulier l'amidon de riz ;
- la silice ;
- l'alumine ;

- le nitre de bore ;
- le kaolin, qui est un silicate d'aluminium hydraté, qui se présente sous la forme de particules de forme isotrope, et qui possède de bonnes propriétés d'absorption des corps gras ;
- les oxydes de zinc et de titane : ces oxydes ont un toucher onctueux, ont un bon pouvoir couvrant et ont une opacité importante ; on peut aussi utiliser les formes nanopigmentaires de ces produits ;
- le carbonate de calcium précipité qui, sous forme de particules de dimensions inférieures à 10 µm environ, a un toucher onctueux et permet d'obtenir un aspect mat ;
- le carbonate ou l'hydrocarbonate de magnésium, qui possèdent notamment des propriétés de fixation des parfums ;
- des savons métalliques dérivés d'acide organique carboxylique ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium, etc... Ces savons, présents généralement sous la forme de particules ayant des dimensions inférieures à 10 µm, ont un toucher onctueux et facilitent l'adhérence de la poudre sur la peau ;
- les poudres de polymères (ou copolymères) synthétiques choisis parmi le polyéthylène et ses dérivés (par ex : polytétrafluoroéthylène, polystyrène...), les polyacrylates, les polyméthacrylates, les polyesters ou les polyamides etc..., par exemple la poudre de nylon.
- les poudres sous forme de microsphères creuses en matériau synthétique thermoplastique, dont la partie creuse contient un gaz.

Les microsphères creuses sont préparées selon les procédés connus, tels que ceux décrits dans le brevet FR 3 615 972 ou la demande de brevet européen n° 0 056 219.

Ces microsphères peuvent être réalisées en tous matériaux thermoplastiques non toxiques et non irritants. Ces matériaux peuvent être par exemple des polymères ou copolymères de dérivés éthyléniques (par exemple polyéthylène, polystyrène, copolymère chlorure de vinyle-acrylonitrile, etc.) des polyesters, des polymères urée-formaldéhyde, des copolymères de chlorure de vinylidène (par exemple chlorure de vinylidène-acrylonitrile), etc.

Les charges peuvent représenter jusqu'à 95 % du poids total de la composition de l'invention.

Les pigments et charges peuvent être enrobés, si désiré, par des substances telles que notamment des acides aminés, des silicones, des savons métalliques ou du collagène, notamment afin de modifier leur état de surface. On peut également modifier l'état de surface par greffage chimique ou adsorption de molécules siliconées, d'autres molécules pouvant convenir également, comme le titanate de triisostéaroyle.

Divers additifs usuels peuvent également être introduits dans la composition. Généralement, ces additifs, pris ensemble, ne représentent pas plus de 10%, et notamment pas

- 9 -

plus de 5% en poids par rapport au poids total de la composition. La composition de l'invention peut donc contenir au moins un additif choisi notamment parmi des antiseptiques (par exemple trichloro diphenyl éther, agents cationiques, acide borique, etc...) qui sont utilisés notamment dans les poudres désodorisantes pour le corps ou les pieds et dans les poudres pour bébés ; des agents astringents, qui sont utilisés dans les poudres désodorisantes ou dans les poudres pour les pieds, tels que l'hydroxychlorure d'aluminium ou les aluns ; des filtres solaires ; des agents cicatrisants ; des agents antiradicaux libres ; des vitamines ; des agents adoucissants ; des agents émollients, notamment des huiles telles que des esters d'acides gras avec un alcool gras en C<sub>10</sub> à C<sub>22</sub> ou avec un alcool inférieur (par exemple citrate de triisocétyle, myristate de myristyle, etc.) ou des huiles végétales (notamment huile de jojoba etc.) des huiles minérales (notamment l'huile de vaseline, etc.) ou d'origine animale (notamment lanoline, etc.) ; des agents hydratants (glycérol, sorbitol, etc.); des agents dépigmentants ; des parfums ; des agents de consistance (gommes naturelles ou synthétiques) ; etc.

Les compositions de l'invention peuvent être présentées notamment sous la forme de fards à joues, de fards à paupières, de poudres pour le maquillage du visage, de poudres corporelles (parfumées et/ou désodorisantes), y compris de poudres pour les pieds, etc....

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les méthodes usuelles, par exemple selon l'un des procédés suivants :

**Procédé 1 : (pour poudres compactées)**

Dans un premier temps, on mélange les pigments et/ou les charges, ainsi que les additifs poudreux, puis on ajoute le liant et/ou éventuellement les agents de consistance ainsi que d'autres ingrédients éventuels, et le tout est mélangé et/ou éventuellement broyé.

On pourra éventuellement chauffer le liant si nécessaire.

Le mélange est ensuite compacté à l'aide d'une presse dans des coupelles métalliques.

**Procédé 2 : (pour poudres coulées)**

Tous les constituants de la formule sont mélangés et mis en suspension dans un solvant (eau, hexane, isopropanol, éthanol, etc...).

La pâte obtenue est alors coulée dans une coupelle, puis le solvant est évaporé.

**Procédé 3 : (pour poudres libres)**

- 10 -

Les pigments et/ou charges ainsi que les additifs poudreux sont mélangés, puis on ajoute le liant et éventuellement les agents de consistance ainsi que d'autres ingrédients éventuels et le tout est mélangé et éventuellement broyé.

Le cas échéant le liant est chauffé. Si on le souhaite, le mélange peut être tamisé 5 avant un conditionnement dans un récepteur convenable.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un mélange de silicones comme agent liant, dans la préparation d'une composition cosmétique anhydre se présentant sous la forme d'une poudre (libre, compactée ou coulée) à base principalement de particules solides 10 mélangées à un liant gras, ledit mélange de silicones étant tel que défini précédemment. Les compositions obtenues sont appliquées sur la peau selon les méthodes usuelles.

Les exemples suivants illustrent l'invention. Dans ces exemples, les quantités des divers ingrédients sont données en parties en poids.

15

EXEMPLE 1 : Fard à joues

Partie A

20	Dioxyde de titane	10,00
	Mica-titane	10,00
	Stéarate de zinc	4,00
	D & C Red 30	0,50
	Talc	69,30

Partie B.

25	Cétyl diméthicone	0,08
	Béhén oxy diméthicone	1,60
	Triméthylsiloxy silicate à 33 % dans un	
	PDMS basse viscosité	0,53
30	Polydiméthylsiloxane haute viscosité à 14%	
	de matière active dans un PDMS basse	
	viscosité	0,01
	Polydiméthylsiloxane basse viscosité	3,78
	Conservateurs	0,2
35		100,00

- 11 -

Origine des produits :

Cétyl diméthicone : Abilwax 9801 (GOLDSCHMIDT)

Béhenoxy diméthicone : Abilwax 2440 (GOLDSCHMIDT)

Triméthylsiloxy silicate à 33% dans un PDMS basse viscosité ; DC593 (DOW

5 CORNING).

Polydiméthylsiloxane haute viscosité : Q2-1403 (DOW CORNING) : solution à 14% dans un PDMS basse viscosité.

Polydiméthylsiloxane basse viscosité : PDMS 10 centistockes commercialisé par la Société GOLDSCHMIDT.

10

*Mode opératoire :*

- 1) Mélanger les constituants de la phase A.
- 2) Ajouter la phase B. Mélanger à nouveau.
- 3) Broyer éventuellement.
- 4) Tamiser.
- 5) Compacter dans une coupelle métallique.

Cette formule est très facile à déliter et donne un maquillage très homogène.

20

EXEMPLE 2 ; Poudre compactée pour le visage

Partie A.

Sérécite. 65,80

Mica 15,00

25 Poudre de polyéthylène 5,00

Dioxyde de titane 2,00

Oxydes de fer 8,00

Partie B.

Cétyl diméthicone 0,15

30 Béhenoxy diméthicone 0,30

Triméthylsiloxy silicate (DC 593) 0,75

Polydiméthylsiloxane basse viscosité 2,80

Conservateurs, 0,2

35

100,00

Origine des produits : voir exemple 1

- 12 -

*Mode opératoire* : celui de l'exemple 1

Ce produit présente une grande douceur à l'application.

5      **EXEMPLE 3 : Fard à paupières**

Partie A.

	Mica-titane	40,00
	Oxyde de chrome vert	6,00
10	Talc,	43.80

Partie B.

	Cétyl diméthicone	1,24
	Triméthylsiloxy silicate (DC 593)	1,98
	Polydiméthylsiloxy silane basse viscosité	6,78
15	Conservateur,	0.20
		100,00
	C. Ethanol	85,00

20      Origine des produits : voir exemple 1

*Mode opératoire* :

- 1) Mélanger les constituants de la phase A.
- 2) Ajouter la phase B et la phase C et mélanger à nouveau.
- 25      3) La pâte obtenue est coulée ou injectée directement dans une coupelle.
- 4) Le solvant est évaporé.

Ce produit a une bonne facilité d'application et une grande douceur.

- 13 -

**EXEMPLE 4 : Fard à paupières****Partie A.**

	Mica	15,00
	Poudre de polyamide	10,00
5	Oxyde de fer	10,00
	Violet de mangane	20,00
	Talc,	38,80

	<b><u>Partie B.</u></b>	
	Cétyl diméthicone	0,21
10	Béhénoxy diméthicone	0,44
	Triméthylsiloxysilicate (DC 593)	1,12
	Polydiméthylsiloxane basse viscosité	4,23
	Conservateurs	0,20

15		100,00
----	--	--------

Origine des produits : voir exemple 1

***Mode opératoire :***

- 1) Mélanger les constituants de la phase A.
- 20 2) Ajouter la phase B et mélanger à nouveau
- 3) Broyer éventuellement
- 4) Tamiser
- 5) Comacter dans une coupelle métallique.

25 Ce produit est très doux et très facile à étaler.

**EXEMPLE 5 : Poudre libre****Partie A.**

30	Mica	67,50
	Poudre de polyamide	25,00
	Stéarate de zinc	2,00
	Oxydes de fer	1,00
	Parfum (imprégné dans carbonate de magnésium)	1,5

- 14 -

<u>Partie B.</u>	
Abilwax 9801	1,5
DC593	0,5
PDMS basse viscosité	1,0
<hr/> 5	
	100,00

Le PDMS basse viscosité est celui commercialisé sous la dénomination Abil 10 (GOLDSCHMIDT).

10

*Mode opératoire :*

- 1) Mélanger les constituants de la partie A
- 2) Ajouter la partie B et mélanger à nouveau
- 3) Broyer et tamiser.

15

EXEMPLES COMPARATIFS

On a étudié les propriétés de poudres compactées obtenues en utilisant comme agents liants divers silicones ou mélanges de silicones. Dans tous les cas la phase particulaire 20 était la même qu'à l'exemple 4 (A) ci-dessus, la proportion d'agent liant étant de 6 %. Les compositions ont été préparées comme à l'exemple 4.

Les compositions obtenues ont été testées par des utilisatrices qui devaient indiquer, pour la propriété étudiée, si la composition testée donne un résultat moyen (0), un bon résultat (+) ou un très bon résultat (++) .

25

Les propriétés étudiées étaient les suivantes :

a) Propriétés mécaniques du compact.

- résistance à la chute : le test consiste à évaluer la cohésion du produit compacté par mesure de la perte de masse de poudre après 10 chutes normalisées d'une hauteur de 20cm,

30

b) Propriétés cosmétiques :

- douceur d'application : le test consiste à évaluer (évaluation sensorielle) la douceur

à l'application ;

- facilité d'étalement : le test consiste à évaluer la facilité d'étendre la poudre et de

35 la déposer sur toute la surface à maquiller ;

- adhérence : le test consiste à évaluer l'aptitude de la poudre à se déposer et à rester

- 15 -

en place sur la peau ;

- tenue : le test consiste à évaluer l'aptitude de la poudre à rester sur la peau au bout de 4 heures ;

5 - homogénéité : le test consiste à évaluer l'uniformité de la couche de poudre sur la peau après maquillage.

Les compositions étudiées et les résultats sont résumés dans les tableaux 1 et 2. Les compositions étudiées dans le tableau 2 sont des compositions selon l'invention, tandis que les compositions du tableau 1 sont des compositions de comparaison.

- 16 -

TABLEAU 1

Compositions de comparaison

COMPOSITIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PDMS BASSE VISCOSITE	100%					60%	30%	50%	50%
PDMS HAUTE VISCOSITE *	100%					40%	20%		
BEHENOXY DIMETHICONENE		100%						50%	
CETYL DIMETHICONENE			100%						
TRIMETHYL-SILOXYSILICATE				100%			50%		50%
PROPRIETES									
Résist. chute	0	0	++	+	++	0	0	++	+
Douc. à l'applic.	++	0	+	+	0	+	+	++	0
Fac. d'étalement	++	+	++	+	+	+	+	+	0
Tenue	+	0	0	0	++	0	++	0	++
Homogénéité	++	+	+	++	+	++	0	++	0
Adhérence	0	++	+	+	+	+	+	0	+

Origine des produits : voir exemple 1

\* Solution à 14% de matière active dissoute dans un PDMS de basse viscosité

- 17 -

TABLEAU 2

5

Compositions n° 10 à 15 selon l'invention

COMPOSITIONS		10	11	12	13	14	15
10	CETYL DIMETHICONE	3,8	1,3	12,4	20,0	20,8	2,0
	BEHENOXY DIMETHICONE	7,3	26,7	-	20,0	0,5	25,0
	TRIMETHYL-SILOXYSILICATE *	18,7	8,8	19,8	6,6	24,7	3,0
	PDMS HAUTE VISCOSITE **	-	0,2	-	0,1	-	1,0
	PDMS BASSE VISCOSITE	70,2	63,0	67,8	53,3	54,0	69,0
15	PROPRIETES						
	Résist. chute	+	+	+	++	++	+
	Douceur à l'application	++	++	++	+	+	++
	Facilité d'étalement	+	+	++	++	+	++
	Tenue	+	+	++	+	++	+
	Homogénéité	+	++	++	+	++	++
	Adhérence	++	+	+	++	+	+

\* à 33% de matière active dans un PDMS de basse viscosité

\*\* à 14% de matière active dans un PDMS de basse viscosité

25

Origine des produits : voir l'exemple 1

2) Résultats de conservation :

On a comparé les compositions n° 10, 11 et 12 précédentes avec une composition  
 30 contenant un liant classique et la même phase particulaire. Les compositions sont conservées à  
 l'étuve (40°C) pendant 2 mois.

Au bout de ce temps on évalue subjectivement l'intensité de l'odeur, notée de la  
 façon de la suivante :

35

- très intense : +++
- intense : ++
- assez intense : +
- pas d'odeur : 0

Les compositions classiques contenaient le liant suivant :

- 18 -

## COMPOSITION 16 :

- huile de vaseline : 55 %
- alcool oléique : 30 %
- lanoline liquide : 10 %
- huile de ricin : 5 %

5

## COMPOSITION 17 :

- huile de vaseline : 85 %
- vaseline blanche : 15 %

10

Les résultats sont résumés dans le tableau 3 suivant :

TABLEAU 3

15

COMPOSITIONS	10	11	12	16	17
Odeur	0	0	0	+++	+

20

3) Réalisation de compositions contenant des pigments difficiles à mettre en oeuvre

On sait que certains pigments, tels que l'oxyde de chrome, le bleu d'outremer, le 25 violet de manganèse, conduisent à des formulations difficiles à mettre en oeuvre et peu homogènes au maquillage.

Les compositions testées étaient les suivantes :

- talc : 40 %
- oxydes de chrome : 15 %
- mica : 20 %
- mica-titane enrobé d'oxyde de chrome : 15 %
- liant : 10 %

30 L'oxyde de chrome utilisé est un mélange 50/50 d'oxyde de chrome et d'hydroxyde de chrome.

35 Pour les compositions 18, 19 et 20 étudiées, l'agent liant était le suivant :

- Composition 18 : liant de la composition 16

- 19 -

- Composition 19 : liant de la composition 11 (selon l'invention)
- Composition 20 : liant de la composition 12 (selon l'invention)

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant (Tableau 4) :

TABLEAU 4

COMPOSITIONS TESTEES	18	19	20
Douceur	0	+	+
Facilité d'étalement	+	++	++
Homogénéité	0	+	++

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique pour la peau, sous forme de poudre anhydre comprenant principalement une phase particulière solide mélangée à un liant gras contenant un mélange de silices caractérisée par le fait que ledit mélange de silices, est constitué par :

- (a) au moins une huile de silicone,
- 5 (b) au moins une cire de silicone,
- (c) au moins une résine de silicone,
- (d) éventuellement au moins une gomme de silicone, et
- (e) éventuellement au moins une phényldiméthicone.

et que lesdits constituants (a), (b), (c), (d) et (e) sont présents dans le liant

10 respectivement à des concentrations de 12-98,9%, 1-60%, 0,1-25%, 0-3% et 0-20%, en poids par rapport au poids total du mélange de silices.

2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les concentrations des constituants du mélange de silices, en poids par rapport au poids total dudit mélange sont les suivants :

15

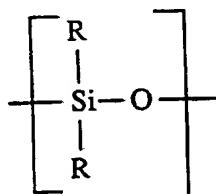
- cire de silicone : 2-50 %,
- résine de silicone : 0,5-15 %,
- gomme de silicone : 0-0,4 %.
- phényldiméthicone : 0-15%,
- huile de silicone : qsp 100 %.

20 3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit liant gras est constitué dudit mélange de silices.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile de silicone de faible viscosité est au moins un polysiloxane linéaire constitué (groupes terminaux exceptés) de motifs de formule I

25

30



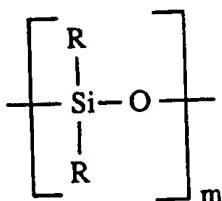
(I)

dans laquelle chaque substituant R représente indépendamment un groupement alkyle inférieur ayant de 1 à 6 C,

le polysiloxane ayant un degré de polymérisation de 3 à 2000.

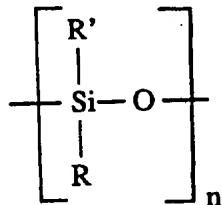
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la cire de silicone est constituée essentiellement par au moins un polysiloxane linéaire substitué constitué essentiellement (les groupes terminaux mis à part) de motifs de formules (II) et (III), dans les proportions molaires respectives m et n :

10



(II)

et



(III)

15

dans lesquelles chaque substituant R est un groupement alkyle ayant 1 à 6 C, chaque R' représente indépendamment un alkyle, éventuellement insaturé, ayant 6 à 30 atomes de carbone, ou bien un groupement -X-R'', chaque X représente indépendamment :

20

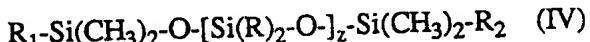
-O-,  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-CO-,  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-CO-O-,  
a et b représentent indépendamment des nombres pouvant varier de 0 à 6, et chaque R'' représente indépendamment un groupement alkyle, éventuellement insaturé, ayant 6 à 30 atomes de carbone

25

m est un nombre pouvant varier de 0 à 400, et en particulier de 0 à 100,  
n est un nombre pouvant varier de 1 à 200, et en particulier de 1 à 100,  
la somme (m + n) étant inférieure à 400, et en particulier inférieure ou égale à 100.

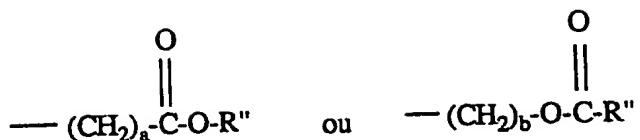
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite cire de silicone contient au moins un composé de formule IV :

30



dans laquelle chaque R est un groupement alkyle ayant 1 à 6 C,  
R<sub>1</sub> représente un groupement alkyle ayant de 1 à 30C, un groupement alcoxy 6 à 30 C, ou un groupement :

- 22 -



5  $\text{R}_2$  représente un groupement alkyle de 6 à 30 C, un groupement alcoxy ayant de 6 à 30 C ou un groupement :



10

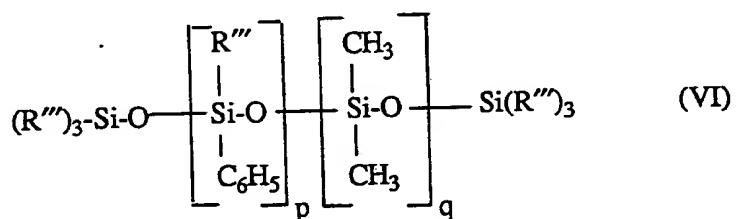
a et b représentant un nombre de 0 à 6,  
 $\text{R}''$  étant un alkyle de C<sub>6</sub> à C<sub>30</sub>.  
et z est un nombre pouvant varier de 1 à 100.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée 15 par le fait que ladite résine de silicium est constituée par des produits d'hydrolyse et de polycondensation des mélanges de siloxanes de formule  $(\text{R})_3\text{SiOCH}_3$  et  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , R représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 6 C.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite gomme de silicium est un polysiloxane ayant une masse moléculaire de 20 200 000 à 1 million.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite phényldiméthicone répond à la formule VI.

25



dans laquelle

30  $\text{q}$  est un nombre pouvant varier de 0 à 5 000,  
 $\text{p}$  est un nombre pouvant varier de 1 à 5 000,  
et chaque  $\text{R}''$  représente indépendamment un groupement méthyle, phényle, ou triméthyl silyloxy.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 35 caractérisée par le fait que ledit mélange de silicones représente de 0,5 à 25%, et en particulier de 3 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, au moins un agent additif choisi parmi des antiseptiques, des agents astringents, des filtres solaires, des agents cicatrisants, des agents anti-radicaux libres, des vitamines, des agents adoucissants, des agents émollients, des agents dépigmentants, des parfums et des agents de consistance.

5 12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les additifs, pris ensemble, ne représentant pas plus de 10%, et en particulier pas plus de 5%, du poids total de la composition.

10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme d'un fard à paupières, d'un fard à joues, d'une poudre pour le maquillage du visage, ou d'une poudre corporelle.

15 14. Utilisation d'un mélange de silicones dans la préparation d'une composition cosmétique anhydre se présentant sous la forme d'une poudre constituée de particules solides mélangées à un liant gras comprenant un mélange de silicones, ledit mélange de silicones étant constitué par :

- a) au moins une huile de silicone,
- (b) au moins une cire de silicone,
- (c) au moins une résine de silicone,
- (d) éventuellement au moins une gomme de silicone, et
- (e) éventuellement au moins une phényldiméthicone,

20 lesdits constituants (a), (b), (c), (d) et (e) étant présents dans le liant respectivement à des concentrations de 12-98,9%, 1-60%, 0,1-25%, 0-3% et 0-20%, en poids total dudit mélange de silicones.

25 15. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ladite composition et/ou lesdites silicones sont telles que définies dans l'une quelconque des revendications 2 à 12.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/FR 93/00221

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.5 A61K7/48; A61K7/035

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.5 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 12, No. 198 (C-502) 8 June 1986 & JP,A,62 298 512 (SHISEIDO CO LTD) 25 December 1987 cited in the application see abstract ---	1-3, 13-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 11, No. 3 (C-395) 7 January 1987 & JP,A,61 180 707 (SHISEIDO CO LTD) 13 August 1986 cited in the application see abstract ---	1,2,9, 13-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 14, No. 57 (C-684)(4000) 2 February 1990 & JP,A,01 283 209 (KOBAYASHI KOSE CO LTD) 14 November 1989 see abstract ---	1,2,8, 13-15
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 June 1993 (11.06.93)Date of mailing of the international search report  
01 July 1993 (01.07.93)Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00221

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 133 963 (REVLON INC.) 13 March 1985 cited in the application see the whole document ---	1,2,4-6, 9,11, 13-15
A	EP,A,0 388 582 (KOBAYASHI KOSE CO. LTD.) 26 September 1990 see examples 12,13 ---	1,2,4, 13-15
A	US,A,5 023 075 (MACCHIO ET AL.) 11 June 1991 see examples -----	1,2,4, 13-15

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9300221  
SA 71077

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 11/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0133963	13-03-85	US-A-	4578266	25-03-86
		CA-A-	1231054	05-01-88
		JP-A-	61037716	22-02-86
EP-A-0388582	26-09-90	JP-A-	2247110	02-10-90
		JP-A-	2250812	08-10-90
		JP-A-	2132141	21-05-90
		JP-A-	2258709	19-10-90
		JP-A-	2279617	15-11-90
		US-A-	5061481	29-10-91
		JP-A-	3008432	16-01-91
US-A-5023075	11-06-91	None		

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 93/00221

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 A61K7/48; A61K7/035

## II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée<sup>8</sup>

Système de classification	Symboles de classification
CIB 5	A61K
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté	

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS<sup>10</sup>

Catégorie <sup>9</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 198 (C-502) 8 Juin 1986 & JP,A,62 298 512 ( SHISEIDO CO LTD ) 25 Décembre 1987 cité dans la demande voir abrégé ---	1-3, 13-15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 3 (C-395) 7 Janvier 1987 & JP,A,61 180 707 ( SHISEIDO CO LTD ) 13 Août 1986 cité dans la demande voir abrégé ---	1,2,9, 13-15

<sup>10</sup> Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup>

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

## IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 JUIN 1993

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11.7.93

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

COUCKUYT P.J.R.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie <sup>15</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 57 (C-684)(4000) 2 Février 1990 & JP,A,01 283 209 ( KOBAYASHI KOSE CO LTD ) 14 Novembre 1989 voir abrégé ----	1,2,8, 13-15
A	EP,A,0 133 963 (REVLON INC.) 13 Mars 1985 cité dans la demande voir le document en entier ----	1,2,4-6, 9,11, 13-15
A	EP,A,0 388 582 (KOBAYASHI KOSE CO. LTD.) 26 Septembre 1990 voir exemples 12,13 ----	1,2,4, 13-15
A	US,A,5 023 075 (MACCHIO ET AL.) 11 Juin 1991 voir exemples -----	1,2,4, 13-15

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9300221  
SA 71077

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l' Office européen des brevets à la date du 11/06/93  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l' Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0133963	13-03-85	US-A- 4578266 CA-A- 1231054 JP-A- 61037716	25-03-86 05-01-88 22-02-86
EP-A-0388582	26-09-90	JP-A- 2247110 JP-A- 2250812 JP-A- 2132141 JP-A- 2258709 JP-A- 2279617 US-A- 5061481 JP-A- 3008432	02-10-90 08-10-90 21-05-90 19-10-90 15-11-90 29-10-91 16-01-91
US-A-5023075	11-06-91	Aucun	

EPO FORM P0072

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82